

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-255076

(P2012-255076A)

(43) 公開日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
CO8L	15/00	(2006.01)	CO8L 15/00	4J002
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K 3/36	4J100
CO8F	8/42	(2006.01)	CO8F 8/42	
B60C	1/00	(2006.01)	B60C 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2011-128471 (P2011-128471)
 (22) 出願日 平成23年6月8日 (2011.6.8)

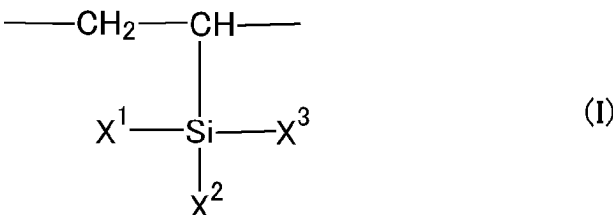
(71) 出願人 000183233
 住友ゴム工業株式会社
 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 大村 直也
 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
 住友ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 上坂 憲市
 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
 住友ゴム工業株式会社内
 Fターム(参考) 4J002 AC012 AC033 AC111 BA004 BA014
 BC094 DJ016 GN01
 4J100 AB02Q AP16R AS02P BA03R BA31R
 CA05 CA31 HC77 JA29

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善できるゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 ゴム成分と、シリカと、軟化点 - 20 ~ 20 の液状レジンを含有し、上記ゴム成分 100 質量%のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式 (I) で表される構成単位とを有し、アミド基、カルボン酸エステル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、オキシジアルキレン基、アルキレンオキシド基を有するケイ素化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が 5 質量%以上であり、上記ゴム成分 100 質量部に対する上記シリカの含有量が 5 ~ 150 質量部であるゴム組成物に関する。



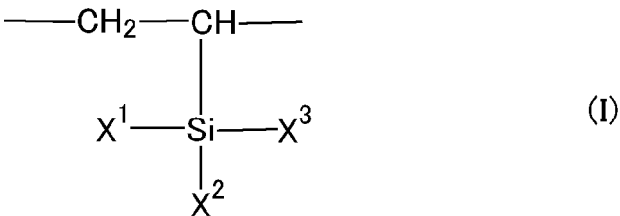
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム成分と、シリカと、軟化点 - 20 ~ 20 の液状レジンとを含有し、前記ゴム成分 100 質量%のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式 (I) で表される構成単位とを有し、下式 (II) で表される基及び / 又は下式 (III) で表される基を有するケイ素化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が 5 質量%以上であり、前記ゴム成分 100 質量部に対する前記シリカの含有量が 5 ~ 150 質量部であることを特徴とするゴム組成物。

【化 1】



10

[式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、下式 (Ia) で表される基、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも 1 つが、下式 (Ia) で表される基又は水酸基である。]

【化 2】



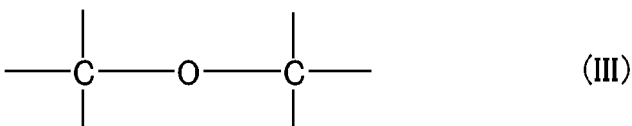
20

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1 ~ 6 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1 ~ 6 の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^1 及び R^2 は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。]

【化 3】



30



【請求項 2】

式 (Ia) の R^1 及び R^2 が炭素原子数 1 ~ 6 のヒドロカルビル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】

式 (I) の X^1 、 X^2 及び X^3 の 2 つが式 (Ia) で表される基又は水酸基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

40

【請求項 4】

ケイ素化合物が下式 (IV) で表される基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム組成物。

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題への関心の高まりから、自動車に対して低燃費化の要求が強くなっており、自動車用タイヤに用いるゴム組成物に対しても、低燃費性に優れることが求められている。自動車タイヤ用のゴム組成物としては、ポリブタジエンやブタジエン-スチレン共重合体等の共役ジエン系重合体と、カーボンブラックやシリカ等の充填剤とを含有するゴム組成物等が用いられている。

【0003】

低燃費性を改善する方法として、例えば、特許文献1では、アミノ基及びアルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物で変性されたジエン系ゴムを用いる方法が提案されている。しかし、近年では、低燃費性の更なる改善が求められている。また、自動車タイヤ用のゴム組成物に要求される性能としては、ウェットグリップ性能や耐摩耗性も挙げられるが、これらの性能は一般的に低燃費性と背反する関係にあり、それぞれの性能を高次元でバランス良く得ることは困難であった。

10

【0004】

例えば、アロマオイルを配合することにより、ウェットグリップ性能や加工性を改善できるが、その一方で、転がり抵抗が大きくなり、低燃費性が悪化する傾向がある。そのため、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善する方法が求められている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-344955号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記課題を解決し、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善できるゴム組成物、及びこれを用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

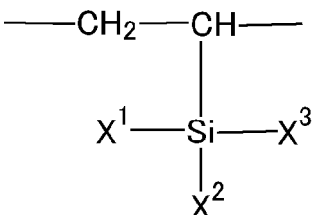
30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ゴム成分と、シリカと、軟化点-20~20の液状レジンとを含有し、上記ゴム成分100質量%のうち、共役ジエンに基づく構成単位と下式(I)で表される構成単位とを有し、下式(II)で表される基及び/又は下式(III)で表される基を有するケイ素化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体の含有量が5質量%以上であり、上記ゴム成分100質量部に対する上記シリカの含有量が5~150質量部であるゴム組成物に関する。

【化1】



40

[式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、下式(Ia)で表される基、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが、下式(Ia)で表される基又は水酸基である。]

い。

【0013】

液状レジンが、液状クマロンインデン樹脂、液状インデン樹脂及び液状 - メチル스티レン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0014】

共役ジエン系重合体のビニル結合量が、共役ジエンに基づく構成単位の含有量を100モル%として、10モル%以上80モル%以下であることが好ましい。

【0015】

上記ゴム組成物は、天然ゴム及び/又はブタジエンゴムを含有することが好ましい。

【0016】

シリカの窒素吸着比表面積が40~400m²/gであることが好ましい。

【0017】

上記ゴム組成物は、トレッド用ゴム組成物として用いられることが好ましい。

【0018】

本発明はまた、上記ゴム組成物を用いて作製した空気入りタイヤに関する。

【発明の効果】

【0019】

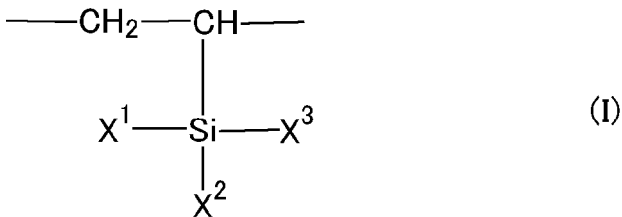
本発明によれば、特定の共役ジエン系重合体と、シリカと、特定の軟化点を有する液状レジンとを配合したゴム組成物であるので、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性がバランス良く改善された空気入りタイヤを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

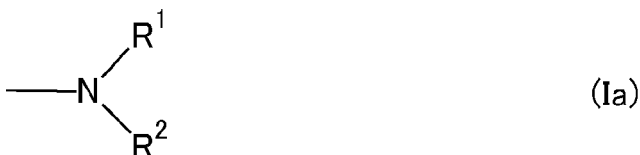
本発明のゴム組成物は、共役ジエンに基づく構成単位と下式(I)で表される構成単位とを有し、下式(II)で表される基及び/又は下式(III)で表される基を有するケイ素化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる共役ジエン系重合体と、シリカと、特定の軟化点を有する液状レジンとを含む。

【化6】



[式中、X¹、X²及びX³は、それぞれ独立に、下式(Ia)で表される基、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、X¹、X²及びX³の少なくとも1つが、下式(Ia)で表される基又は水酸基である。]

【化7】



[式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数が1~6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1~6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、R¹及びR²は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。]

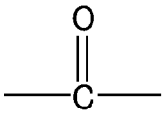
10

20

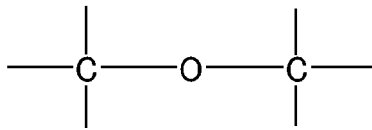
30

40

【化 8】



(II)



(III)

【0021】

10

共役ジエンに基づく構成単位の共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエンなどをあげることができ、これらは1種でもよく、2種以上でもよい。入手容易性の観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0022】

式(I)で表される構成単位の式(I)の X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ独立に、式(Ia)で表される基、水酸基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つは、式(Ia)で表される基又は水酸基である。

【0023】

20

式(Ia)の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数が1~6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1~6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^1 及び R^2 は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。

【0024】

本明細書では、ヒドロカルビル基は炭化水素残基を表す。ここで、炭化水素残基とは、炭化水素から水素を除いた1価の基を表す。置換ヒドロカルビル基は、炭化水素残基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロキシル基の水素原子がヒドロカルビル基で置換されている基を表し、置換ヒドロカルビルオキシ基は、ヒドロカルビルオキシ基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。また、置換シリル基は、シリル基の1つ以上の水素原子が置換基で置換されている基を表す。

30

【0025】

R^1 及び R^2 の炭素原子数が1~6のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

【0026】

R^1 及び R^2 の炭素原子数が1~6の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

40

【0027】

R^1 及び R^2 の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基などをあげることができる。

【0028】

R^1 及び R^2 が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群

50

から選ばれる少なくとも1種の原子を有していてもよい炭素原子数が1~12の2価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

【0029】

R^1 及び R^2 が結合した基としては、含窒素基が好ましく、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基がより好ましい。

【0030】

R^1 及び R^2 のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が1~4のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基が更に好ましく、エチル基、*n*-ブチル基が特に好ましい。 R^1 及び R^2 の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が1~4のアルコキシアルキル基がより好ましい。 R^1 及び R^2 の置換シリル基としては、トリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基がより好ましい。

10

【0031】

R^1 及び R^2 としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又は R^1 及び R^2 が結合した含窒素基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1~4のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。

20

【0032】

式(Ia)で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。

該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(*n*-プロピル)アミノ基、ジ(イソプロピル)アミノ基、ジ(*n*-ブチル)アミノ基、ジ(*sec*-ブチル)アミノ基、ジ(*tert*-ブチル)アミノ基、ジ(ネオペンチル)アミノ基、エチルメチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(メトキシエチル)アミノ基、ジ(エトキシメチル)アミノ基、ジ(エトキシエチル)アミノ基などのジ(アルコキシアルキル)アミノ基；ジ(トリメチルシリル)アミノ基、ジ(*t*-ブチルジメチルシリル)アミノ基などのジ(トリアルキルシリル)アミノ基などをあげることができる。

30

【0033】

該環状アミノ基としては、1-ピロリジニル基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基をあげることができる。また、環状アミノ基としては、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。

【0034】

式(Ia)で表される基としては、経済性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1~4のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、より更に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(*n*-プロピル)アミノ基、ジ(*n*-ブチル)アミノ基である。

40

【0035】

式(I)の $X^1 \sim X^3$ のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。また、置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

50

【0036】

$X^1 \sim X^3$ のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。また、 $X^1 \sim X^3$ の置換ヒドロカルビル基としては、アルコシアルキル基が好ましく、炭素原子数が1～4のアルコシアルキル基がより好ましい。

【0037】

$X^1 \sim X^3$ のヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基又はアルコシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基又は炭素原子数が1～4のアルコシアルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1～4のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

10

【0038】

式(I)の X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つは、式(Ia)で表される基又は水酸基である。好ましくは、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つ以上が、式(Ia)で表される基又は水酸基であり、より好ましくは、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが、式(Ia)で表される基又は水酸基である。また、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性を高次元でバランス良く得られるという点から、 X^1 、 X^2 及び X^3 の少なくとも1つが水酸基であることが好ましく、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つ以上が水酸基であることがより好ましく、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが水酸基であることが更に好ましい。

【0039】

低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、式(I)で表される構成単位としては、 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが非環状アミノ基又は水酸基である構成単位が好ましい。 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが非環状アミノ基である構成単位としては、ビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン単位が好ましく、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン単位、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン単位、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)メチルビニルシラン単位、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)メチルビニルシラン単位がより好ましい。 X^1 、 X^2 及び X^3 の2つが水酸基である構成単位としては、ジヒドロシアルキルビニルシラン単位が好ましく、ジヒドロキシメチルビニルシラン単位がより好ましい。

20

【0040】

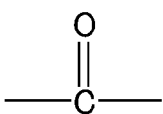
共役ジエン系重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、重合体単位質量あたり、好ましくは、0.001 mmol/g 重合体以上0.1 mmol/g 重合体以下である。より好ましくは、0.002 mmol/g 重合体以上0.07 mmol/g 重合体以下である。更に好ましくは、0.003 mmol/g 重合体以上0.05 mmol/g 重合体以下である。

30

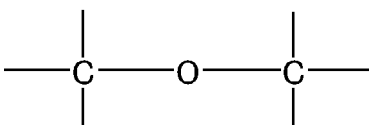
【0041】

上記共役ジエン系重合体は、下式(II)で表される基及び/又は下式(III)で表される基を有するケイ素化合物によって重合体の少なくとも一端が変性されてなる重合体である。

【化9】



(II)



(III)

【0042】

式(II)で表される基を有する基としては、アミド基、カルボン酸エステル基、メタク

40

50

造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。特に好ましくは3である。

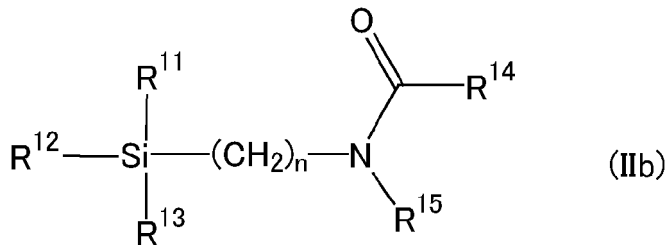
【0049】

R⁶、R⁷及びR⁸について、例示される基及び好ましい基は、式(IV)のR³、R⁴及びR⁵について上記した例示される基及び好ましい基と同じである。

【0050】

式(IIa)で表される基を有するケイ素化合物としては、下式(IIb)又は下式(IIc)で表される化合物をあげることができる。

【化12】



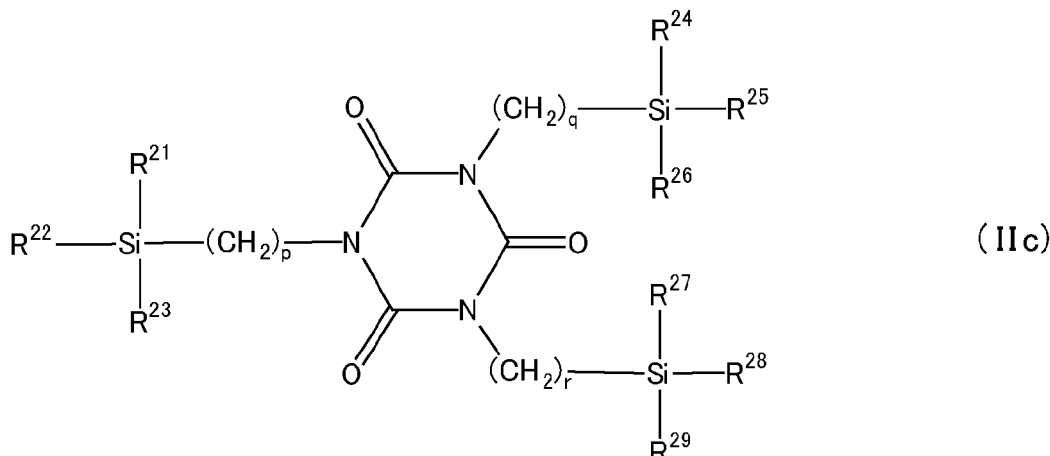
10

[式中、nは1～10の整数を表し、R¹¹、R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、R¹¹、R¹²及びR¹³の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、R¹⁴及びR¹⁵は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～10のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビル基、炭素原子数が1～10のヒドロカルビルオキシ基又は炭素原子数が1～10の置換ヒドロカルビルオキシ基を表し、R¹⁴及びR¹⁵は結合していてもよい。]

20

【0051】

【化13】



30

[式中、p、q及びrは、それぞれ独立に、1～10の整数を表し、R²¹～R²⁹は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～4のヒドロカルビル基又は炭素原子数が1～4のヒドロカルビルオキシ基を表し、R²¹、R²²及びR²³の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、R²⁴、R²⁵及びR²⁶の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基であり、R²⁷、R²⁸及びR²⁹の少なくとも1つがヒドロカルビルオキシ基である。]

40

【0052】

式(IIb)のnは、1～10の整数を表す。低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは2以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。特に好ましくは3である。

【0053】

式(IIb)において、R¹¹、R¹²及びR¹³のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、R¹¹、R¹²及

50

び R^{13} のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

【0054】

R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が 1 ~ 3 のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が 1 ~ 3 のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【0055】

R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} としては、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の少なくとも 2 つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} の 3 つがヒドロカルビルオキシ基である。

10

【0056】

R^{14} 及び R^{15} のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。

【0057】

R^{14} 及び R^{15} の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも 1 種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基、トリエチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

20

【0058】

R^{14} 及び R^{15} のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。また、 R^{14} 及び R^{15} の置換ヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基、エトキシメトキシ基、エトキシエトキシ基などのアルコキシアルコキシ基をあげることができる。

30

【0059】

R^{14} 及び R^{15} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 2 ~ 12 の 2 価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

40

【0060】

R^{14} としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基及びエチル基である。

【0061】

R^{15} としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基及びエチル基である。

【0062】

式 (I Ic) の *p*、*q* 及び *r* は、それぞれ独立に、1 ~ 10 の整数を表す。低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは 2 以上であ

50

り、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは4以下である。特に好ましくは3である。

【0063】

式(I I c)において、 $R^{21} \sim R^{29}$ のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、 $R^{21} \sim R^{29}$ のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

【0064】

$R^{21} \sim R^{29}$ のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1~3のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、 $R^{21} \sim R^{29}$ のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が1~3のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【0065】

R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} としては、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} としては、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。また、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} としては、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、 R^{27} 、 R^{28} 及び R^{29} の3つがヒドロカルビルオキシ基である。

【0066】

式(I I b)で表される化合物としては、

N-メチル-N-(トリメトキシシリルメチル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(トリエトキシシリルメチル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(2-トリメトキシシリルエチル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(2-トリエトキシシリルエチル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-アセトアミド、
 N-メチル-N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-アセトアミド
 などのN-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル-アセトアミド；
 N-メチル-N-(トリメトキシシリルメチル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(トリエトキシシリルメチル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(2-トリメトキシシリルエチル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(2-トリエトキシシリルエチル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-プロピオンアミド、
 N-メチル-N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-プロピオンアミド
 などのN-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル-プロピオンアミド等、
 N-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル置換カルボン酸アミドをあげることができる。

【0067】

式(I I b)で表される化合物として、好ましくは、

N-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル置換カルボン酸アミドであり、
 より好ましくは、
 N-アルキル-N-トリアルコキシシリルアルキル-プロピオンアミドであり、

更に好ましくは、

N - メチル - N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - プロピオンアミド、
N - メチル - N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - プロピオンアミドである。

【 0 0 6 8 】

式 (I I c) で表される化合物としては、

1, 3, 5 - トリス (3 - トリメトキシシリルメチル) イソシアヌレート、
1, 3, 5 - トリス (3 - トリエトキシシリルメチル) イソシアヌレート、
1, 3, 5 - トリス (3 - トリメトキシシリルエチル) イソシアヌレート、
1, 3, 5 - トリス (3 - トリエトキシシリルエチル) イソシアヌレート、
1, 3, 5 - トリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート、
1, 3, 5 - トリス (3 - トリエトキシシリルプロピル) イソシアヌレート
などの 1, 3, 5 - トリス (トリアルコキシアルキル) イソシアヌレートをあげることができる。

10

【 0 0 6 9 】

式 (I I c) で表される化合物として、好ましくは、

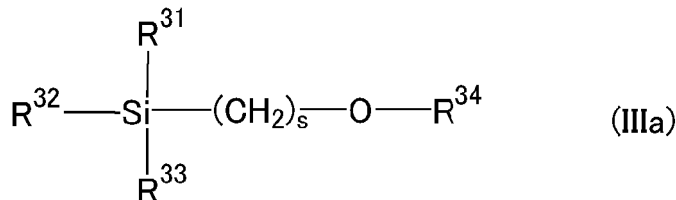
1, 3, 5 - トリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート、
1, 3, 5 - トリス (3 - トリエトキシシリルプロピル) イソシアヌレートである。

【 0 0 7 0 】

式 (I I I) で表される基及び式 (I V) で表される基を有するケイ素化合物としては、
下式 (I I I a) で表されるケイ素化合物があげられる。

20

【 化 1 4 】



[式中、s は 1 ~ 10 の整数を表し、R³¹、R³² 及び R³³ は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1 ~ 4 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1 ~ 4 のヒドロカルビルオキシ基を表し、R³¹、R³² 及び R³³ の少なくとも 1 つがヒドロカルビルオキシ基であり、R³⁴ は、炭素原子数が 1 ~ 10 のヒドロカルビル基又は炭素原子数が 1 ~ 10 の置換ヒドロカルビル基を表す。]

30

【 0 0 7 1 】

式 (I I I a) の s は、1 ~ 10 の整数を表す。低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは 2 以上であり、製造時の経済性を高める観点から、好ましくは 4 以下である。特に好ましくは 3 である。

【 0 0 7 2 】

式 (I I I a) において、R³¹、R³² 及び R³³ のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。また、R³¹、R³² 及び R³³ のヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、t - ブトキシ基などのアルコキシ基をあげることができる。

40

【 0 0 7 3 】

R³¹、R³² 及び R³³ のヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が 1 ~ 3 のアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基である。また、R³¹、R³² 及び R³³ のヒドロカルビルオキシ基としては、好ましくは、アルコキシ基であり、より好ましくは、炭素原子数が 1 ~ 3 のアルコキシ基であり、更に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【 0 0 7 4 】

50

R^{3 1}、R^{3 2}及びR^{3 3}としては、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く高める観点から、好ましくは、R^{3 1}、R^{3 2}及びR^{3 3}の少なくとも2つがヒドロカルビルオキシ基であり、より好ましくは、R^{3 1}、R^{3 2}及びR^{3 3}の3つがヒドロカルビルオキシ基である。

【0075】

R^{3 4}のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基などをあげることができる。

【0076】

R^{3 4}の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも1種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基などのアルキレンオキシドアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

10

なお、本明細書において、アルキレンオキシドアルキル基は、アルキル基の1つ以上の酸素原子がアルキレンオキシド基で置換されている基を表す。

20

【0077】

R^{3 4}としては、好ましくは、アルキレンオキシドアルキル基であり、より好ましくは、グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基である。

【0078】

式(III a)で表される化合物としては、

R^{3 4}がアルキル基である化合物として、

3-(メトキシ)プロピルトリメトキシシラン、

3-(エトキシ)プロピルトリメトキシシラン、

3-(n-プロポキシ)プロピルトリメトキシシラン、

3-(イソプロポキシ)プロピルトリメトキシシラン、

3-(n-ブトキシ)プロピルトリメトキシシラン、

3-(sec-ブトキシ)プロピルトリメトキシシラン、

3-(t-ブトキシ)プロピルトリメトキシシラン

などの3-(アルコキシ)プロピルトリアルコキシシランをあげることができる。

30

【0079】

R^{3 4}がアルキレンオキシドアルキル基である化合物として、

2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、

2-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、

3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

などのグリシドキシアルキルトリアルコキシシラン；

2-テトラヒドロフルフリロキシエチルトリメトキシシラン、

3-テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリメトキシシラン、

2-テトラヒドロフルフリロキシエチルトリエトキシシラン、

3-テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリエトキシシラン

などのテトラヒドロフルフリロキシアルキルトリアルコキシシランをあげることができる。

40

【0080】

R^{3 4}がアルコキシアルキル基である化合物として、

50

3 - (メトキシメトキシ)プロピルトリメトキシシラン、
 3 - (メトキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、
 3 - (エトキシメトキシ)プロピルトリメトキシシラン、
 3 - (エトキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、
 3 - (メトキシメトキシ)プロピルトリエトキシシラン、
 3 - (メトキシエトキシ)プロピルトリエトキシシラン、
 3 - (エトキシメトキシ)プロピルトリエトキシシラン、
 3 - (エトキシエトキシ)プロピルトリエトキシシラン
 などの3 - (アルコキシアルコキシ)プロピルトリアルコキシシランをあげることができる。

10

【0081】

式(III a)で表される化合物として、好ましくは、 $R^{3,4}$ がアルキレンオキシドアルキル基である化合物であり、より好ましくは、

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 3 - テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 3 - テトラヒドロフルフリロキシプロピルトリエトキシシランである。

【0082】

式(II)で表される基、式(III)で表される基及び式(IV)で表される基を有するケイ素化合物としては、3 - アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン、3 - メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランをあげることができる。

20

【0083】

3 - アクリロキシアルキルトリアルコキシシランとしては、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの3 - アクリロキシプロピルトリアルコキシシランをあげることができる。

3 - メタクリロキシアルキルトリアルコキシシランとしては、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの3 - メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランをあげることができる。

【0084】

また、式(II)で表される基、式(III)で表される基及び式(IV)で表される基を有するケイ素化合物としては、トリアルコキシシリルアルキル無水コハク酸、トリアルコキシシリルアルキル無水マレイン酸をあげることができる。

30

【0085】

トリアルコキシシリルアルキル無水コハク酸としては、3 - トリメトキシシリルプロピル無水コハク酸、3 - トリエトキシシリルプロピル無水コハク酸などの3 - トリアルコキシシリルプロピル無水コハク酸をあげることができる。

トリアルコキシシリルアルキル無水マレイン酸としては、3 - トリメトキシシリルプロピル無水マレイン酸、3 - トリエトキシシリルプロピル無水マレイン酸などの3 - トリアルコキシシリルプロピル無水マレイン酸をあげることができる。

【0086】

上記共役ジエン系重合体は、共役ジエンに基づく構成単位(共役ジエン単位)に加え、さらに、他の単量体に基づく構成単位を有していてもよい。該他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。芳香族ビニルとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンを例示することができる。また、ビニルニトリルとしては、アクリロニトリルなどを、不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどを例示することができる。これらの中では、芳香族ビニルが好ましく、スチレンがより好ましい。

40

【0087】

50

上記共役ジエン系重合体は、耐摩耗性の観点から、芳香族ビニルに基づく構成単位（芳香族ビニル単位）を有していることが好ましく、芳香族ビニル単位の含有量としては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位との総量を100質量%として、好ましくは10質量%以上（共役ジエン単位の含有量は90質量%以下）であり、より好ましくは15質量%以上（共役ジエン単位の含有量は85質量%以下）である。また、低燃費性の観点から、芳香族ビニル単位の含有量は、好ましくは50質量%以下（共役ジエン単位の含有量は50質量%以上）であり、より好ましくは45質量%以下（共役ジエン単位の含有量は55質量%以上）である。

【0088】

上記共役ジエン系重合体のビニル結合量は、共役ジエン単位の含有量を100モル%として、低燃費性の観点から、好ましくは80モル%以下であり、より好ましくは70モル%以下である。また、ウェットグリップ性能の観点から、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは15モル%以上であり、更に好ましくは20モル%以上であり、特に好ましくは40モル%以上である。該ビニル結合量は、赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである 910 cm^{-1} 付近の吸収強度より求められる。

10

【0089】

上記共役ジエン系重合体の分子量分布は、低燃費性の観点から、好ましくは1～5であり、より好ましくは1～2である。分子量分布は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法により、数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を測定し、 M_w を M_n で除すことにより求められる。

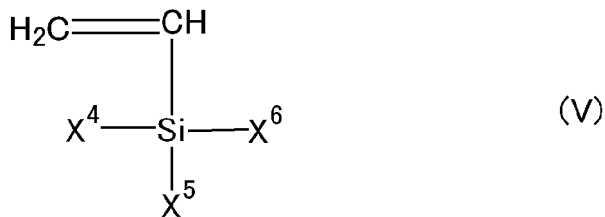
20

【0090】

上記共役ジエン系重合体の好適な製造方法としては、下記工程A及びBを有する製造方法をあげることができる。

（工程A）：炭化水素溶媒中で、アルカリ金属触媒により、共役ジエンと下式（V）で表されるビニル化合物とを含む単量体を重合させ、共役ジエンに基づく単量体単位と下式（V）で表されるビニル化合物に基づく単量体単位とを有する重合体鎖の少なくとも一端に、該触媒由来のアルカリ金属を有する重合体を得る工程。

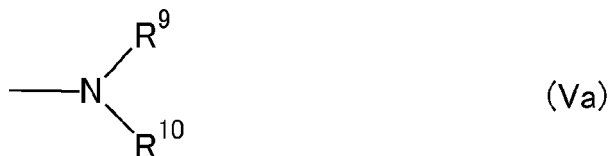
【化15】



30

[式中、 X^4 、 X^5 及び X^6 は、それぞれ独立に、下式（Va）で表される基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^4 、 X^5 及び X^6 の少なくとも1つが、下式（Va）で表される基である。]

【化16】

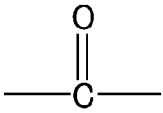


40

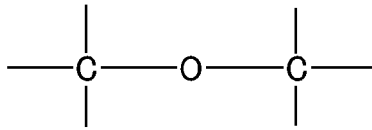
[式中、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、炭素原子数が1～6のヒドロカルビル基、炭素原子数が1～6の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^9 及び R^{10} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。]

（工程B）：工程Aで得られた重合体と下式（II）で表される基及び/又は下式（III）で表される基を有するケイ素化合物とを反応させる工程。

【化 17】



(II)



(III)

【0091】

(工程 A) で用いられるアルカリ金属触媒としては、アルカリ金属、有機アルカリ金属化合物、アルカリ金属と極性化合物との錯体、アルカリ金属を有するオリゴマーなどをあげることができる。該アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどをあげることができる。該有機アルカリ金属化合物としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、*iso*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-オクチルリチウム、*n*-デシルリチウム、フェニルリチウム、2-ナフチルリチウム、2-ブチルフェニルリチウム、4-フェニルブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、4-シクロペンチルリチウム、ジメチルアミノプロピルリチウム、ジエチルアミノプロピルリチウム、*t*-ブチルジメチルシリロキシプロピルリチウム、*N*-モルホリノプロピルリチウム、リチウムヘキサメチレンイミド、リチウムピロリジド、リチウムピペリジド、リチウムヘプタメチレンイミド、リチウムドデカメチレンイミド、1,4-ジリチオ-2-ブテン、ナトリウムナフタレニド、ナトリウムビフェニリド、カリウムナフタレニドなどをあげることができる。また、アルカリ金属と極性化合物との錯体としては、カリウム-テトラヒドロフラン錯体、カリウム-ジエトキシエタン錯体などをあげることができ、アルカリ金属を有するオリゴマーとしては、 ---メチルスチレン テトラマーのナトリウム塩をあげることができる。これらの中でも、有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物が好ましく、炭素原子数が2~20の有機リチウム化合物又は有機ナトリウム化合物がより好ましい。

10

20

【0092】

(工程 A) で用いられる炭化水素溶媒は、有機アルカリ金属化合物触媒を失活させない溶媒であり、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素などをあげることができる。該脂肪族炭化水素としては、プロパン、*n*-ブタン、*iso*-ブタン、*n*-ペンタン、*iso*-ペンタン、*n*-ヘキサン、プロペン、1-ブテン、*iso*-ブテン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセンなどをあげることができる。また、芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンをあげることができ、脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどがあげられる。これらは単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。これらの中では、炭素原子数が2~12の炭化水素が好ましい。

30

【0093】

(工程 A) では、共役ジエンと式(V)で表されるビニル化合物とを含む単量体を重合させ、上述のアルカリ金属触媒由来のアルカリ金属を重合体鎖末端に有する共役ジエン系重合体を製造する。該共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘキサジエンをあげることができ、これらは単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。中でも、入手容易性の観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

40

【0094】

式(V)の X^4 、 X^5 及び X^6 は、それぞれ独立に、式(Va)で表される基、ヒドロカルビル基又は置換ヒドロカルビル基を表し、 X^4 、 X^5 及び X^6 の少なくとも1つは、式(Va)で表される基である。

【0095】

50

式 (V a) の R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1 ~ 6 のヒドロカルビル基、炭素原子数が 1 ~ 6 の置換ヒドロカルビル基、シリル基又は置換シリル基を表し、 R^9 及び R^{10} は結合して窒素原子と共に環構造を形成していてもよい。

【 0 0 9 6 】

R^9 及び R^{10} の炭素原子数が 1 ~ 6 のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などをあげることができる。

【 0 0 9 7 】

R^9 及び R^{10} の炭素原子数が 1 ~ 6 の置換ヒドロカルビル基としては、窒素原子を有する基、酸素原子を有する基及びケイ素原子を有する基からなる基群から選ばれる少なくとも 1 種の基を置換基として有する置換ヒドロカルビル基をあげることができる。窒素原子を有する基を置換基として有する基としては、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基などのジアルキルアミノアルキル基をあげることができ、酸素原子を有する基を置換基として有する基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができ、ケイ素原子を有する基を置換基として有する基としては、トリメチルシリルメチル基などのトリアルキルシリルアルキル基などをあげることができる。

10

【 0 0 9 8 】

R^9 及び R^{10} の置換シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのトリアルキルシリル基などをあげることができる。

20

【 0 0 9 9 】

R^9 及び R^{10} が結合した基としては、窒素原子、酸素原子及びケイ素原子からなる原子群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を有していてもよい炭素原子数が 1 ~ 12 の 2 価の基があげられる。例えば、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基などのアルキレン基；オキシジエチレン基、オキシジプロピレン基などのオキシジアルキレン基； $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基などの含窒素基などをあげることができる。

【 0 1 0 0 】

R^9 及び R^{10} が結合した基としては、含窒素基が好ましく、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2-$ で表される基、 $-CH_2CH_2-N=CH-$ で表される基がより好ましい。

30

【 0 1 0 1 】

R^9 及び R^{10} のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が 1 ~ 4 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基が更に好ましく、エチル基、*n*-ブチル基が特に好ましい。 R^9 及び R^{10} の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が 1 ~ 4 のアルコキシアルキル基がより好ましい。 R^9 及び R^{10} の置換シリル基としては、トリアルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基がより好ましい。

【 0 1 0 2 】

R^9 及び R^{10} としては、好ましくは、アルキル基、アルコキシアルキル基、置換シリル基又は R^9 及び R^{10} が結合した含窒素基であり、より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が 1 ~ 4 のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。

40

【 0 1 0 3 】

式 (V a) で表される基としては、非環状アミノ基、環状アミノ基をあげることができる。

該非環状アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(*n*-プロピル)アミノ基、ジ(イソプロピル)アミノ基、ジ(*n*-ブチル)アミノ基、ジ(*sec*-ブチル)アミノ基、ジ(*tert*-ブチル)アミノ基、ジ(ネオペンチル)アミノ基、エチル

50

メチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；ジ（メトキシメチル）アミノ基、ジ（メトキシエチル）アミノ基、ジ（エトキシメチル）アミノ基、ジ（エトキシエチル）アミノ基などのジ（アルコキシアルキル）アミノ基；ジ（トリメチルシリル）アミノ基、ジ（*t*-ブチルジメチルシリル）アミノ基などのジ（トリアルキルシリル）アミノ基などをあげることができる。

【0104】

該環状アミノ基としては、1-ピロリジニル基、1-ピペリジノ基、1-ヘキサメチレンイミノ基、1-ヘプタメチレンイミノ基、1-オクタメチレンイミノ基、1-デカメチレンイミノ基、1-ドデカメチレンイミノ基などの1-ポリメチレンイミノ基をあげることができる。また、環状アミノ基としては、1-イミダゾリル基、4,5-ジヒドロ-1-イミダゾリル基、1-イミダゾリジニル基、1-ピペラジニル基、モルホリノ基などもあげることができる。

10

【0105】

式(Va)で表される基としては、経済性及び入手容易性から、好ましくは、非環状アミノ基であり、より好ましくは、ジアルキルアミノ基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1~4のアルキル基で置換されたジアルキルアミノ基であり、より更に好ましくは、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(*n*-プロピル)アミノ基、ジ(*n*-ブチル)アミノ基である。

【0106】

式(V)の $X^4 \sim X^6$ のヒドロカルビル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのアルキル基をあげることができる。また、置換ヒドロカルビル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基をあげることができる。

20

【0107】

$X^4 \sim X^6$ のヒドロカルビル基としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数が1~4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましい。また、 $X^4 \sim X^6$ の置換ヒドロカルビル基としては、アルコキシアルキル基が好ましく、炭素原子数が1~4のアルコキシアルキル基がより好ましい。

【0108】

$X^4 \sim X^6$ のヒドロカルビル基及び置換ヒドロカルビル基としては、好ましくは、アルキル基又はアルコキシアルキル基であり、より好ましくは、炭素原子数が1~4のアルキル基又は炭素原子数が1~4のアルコキシアルキル基であり、更に好ましくは、炭素原子数が1~4のアルキル基であり、より更に好ましくは、メチル基又はエチル基である。

30

【0109】

式(V)の X^4 、 X^5 及び X^6 の少なくとも1つは、式(Va)で表される基である。好ましくは、 X^4 、 X^5 及び X^6 の2つ以上が、式(Va)で表される基であり、より好ましくは、 X^4 、 X^5 及び X^6 の2つが、式(Va)で表される基である。

【0110】

(工程A)で用いられる式(V)で表されるビニル化合物としては、 $X^4 \sim X^6$ の1つが式(Va)で表される非環状アミノ基であり、2つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルシラン、{ジ(トリアルキルシリル)アミノ}ジアルキルビニルシラン、(ジアルキルアミノ)ジアルコキシアルキルビニルシランなどをあげることができる。

40

(ジアルキルアミノ)ジアルキルビニルシランとしては、(ジメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチル-*n*-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジ(*n*-プロピル)アミノ)ジメチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(*n*-ブチル-*n*-プロピルアミノ)ジメチルビニルシラン、(ジ(*n*-ブチル)アミノ)ジメチルビニルシラン、

50

(ジメチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジエチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジエチルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジエチルビニルシラン、

(ジメチルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジプロピルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジプロピルビニルシラン、

(ジメチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチルメチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチル-n-プロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(エチルイソプロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(ジ(n-プロピル)アミノ)ジブチルビニルシラン、(ジイソプロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ジブチルビニルシラン、(ジ(n-ブチル)アミノ)ジブチルビニルシランなどをあげることができる。

{ジ(トリアルキシル)アミノ}ジアルキルビニルシランとしては、{ジ(トリメチルシリル)アミノ}ジメチルビニルシラン、{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}ジメチルビニルシラン、{ジ(トリメチルシリル)アミノ}ジエチルビニルシラン、{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}ジエチルビニルシランなどをあげることができる。

(ジアルキルアミノ)ジアルコキシアルキルビニルシランとしては、(ジメチルアミノ)ジメトキシメチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジメトキシエチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジエトキシメチルビニルシラン、(ジメチルアミノ)ジエトキシエチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジメトキシメチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジメトキシエチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジエトキシメチルビニルシラン、(ジエチルアミノ)ジエトキシエチルビニルシランなどをあげることができる。

【0111】

$X^4 \sim X^6$ の2つが式(Va)で表される非環状アミノ基であり、1つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、ビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシラン、ビス{ジ(トリアルキシル)アミノ}アルキルビニルシラン、ビス(ジアルキルアミノ)アルコキシアルキルビニルシランなどをあげることができる。

ビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシランとしては、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)メチルビニルシラン、

ビス(ジメチルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ)エチルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)エチルビニルシラン、

ビス(ジメチルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)プロピルビニルシ

10

20

30

40

50

ラン、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)プロピルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ)プロピルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)プロピルビニルシラン、
 ビス(ジメチルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(エチルメチルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(エチル-n-プロピルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(エチルイソプロピルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)ブチルビニルシラン、ビス(ジイソプロピルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(n-ブチル-n-プロピルアミノ)ブチルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)ブチルビニルシランなどをあげることができる。

ビス{ジ(トリアルキシル)アミノ}アルキルビニルシランとしては、ビス{ジ(トリメチルシリル)アミノ}メチルビニルシラン、ビス{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}メチルビニルシラン、ビス{ジ(トリメチルシリル)アミノ}エチルビニルシラン、ビス{ジ(t-ブチルジメチルシリル)アミノ}エチルビニルシランなどをあげることができる。

ビス(ジアルキルアミノ)アルコキシアルキルビニルシランとしては、ビス(ジメチルアミノ)メトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)メトキシエチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシメチルビニルシラン、ビス(ジメチルアミノ)エトキシエチルビニルシラン、

ビス(ジエチルアミノ)メトキシメチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メトキシエチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エトキシメチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)エトキシエチルビニルシランなどをあげることができる。

【0112】

$X^4 \sim X^6$ の3つが式(Va)で表される非環状アミノ基である化合物として、トリ(ジアルキルアミノ)ビニルシランなどをあげることができる。

例えば、トリ(ジメチルアミノ)ビニルシラン、トリ(エチルメチルアミノ)ビニルシラン、トリ(ジエチルアミノ)ビニルシラン、トリ(エチルプロピルアミノ)ビニルシラン、トリ(ジプロピルアミノ)ビニルシラン、トリ(ブチルプロピルアミノ)ビニルシランなどをあげることができる。

【0113】

$X^4 \sim X^6$ の2つが式(Va)で表される環状アミノ基であり、1つがヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である化合物として、ビス(モルホリノ)メチルビニルシラン、ビス(ピペリジノ)メチルビニルシラン、ビス(4,5-ジヒドロイミダゾリル)メチルビニルシラン、ビス(ヘキサメチレンイミノ)メチルビニルシランなどをあげることができる。

【0114】

X^4 、 X^5 及び X^6 の2つが式(Va)で表される基である式(V)で表されるビニル化合物として、好ましくは、 X^4 、 X^5 及び X^6 の2つが非環状アミノ基であるビニル化合物であり、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性の観点から、より好ましくは、ビス(ジアルキルアミノ)アルキルビニルシランであり、更に好ましくは、ビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ(n-プロピル)アミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)メチルビニルシランである。中でも、化合物の入手容易性の観点からは、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン、ビス(ジ(n-ブチル)アミノ)メチルビニルシランが好ましい。

【0115】

(工程A)では、共役ジエンと式(V)で表されるビニル化合物とに、他の単量体とを組み合わせて重合を行ってもよい。他の単量体としては、芳香族ビニル、ビニルニトリル、不飽和カルボン酸エステルなどがあげられる。芳香族ビニルとしては、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレンを例示することができる。また、ビニルニトリルとしては、ア

10

20

30

40

50

クリロニトリルなどを、不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチルなどを例示することができる。これらの中では、芳香族ビニルが好ましく、スチレンがより好ましい。

【0116】

(工程A)の重合は、共役ジエン単位のビニル結合量を調整する剤、共役ジエン系重合体鎖中での共役ジエン単位と共役ジエン以外の単量体に基づく構成単位の分布を調整する剤(以下、総称して「調整剤」と記す。)などの存在下で行ってもよい。このような剤としては、エーテル化合物、第三級アミン、ホスフィン化合物などをあげることができる。該エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサンなどの環状エーテル;ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル;エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどの脂肪族ジエーテル;ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテルなどがあげられる。該第三級アミンとして、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルアニリン、ピリジン、キノリンなどをあげることができる。また、該ホスフィン化合物として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどをあげることができる。これらは単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0117】

(工程A)での重合温度は、通常25~100であり、好ましくは35~90である。より好ましくは50~80である。重合時間は、通常10分~5時間である。

20

【0118】

(工程B)において、工程Aで調製された重合体に接触させる式(II)で表される基及び/又は式(III)で表される基を有するケイ素化合物の量は、該ケイ素化合物中のケイ素原子、特に、式(IV)で表される基を有するケイ素原子のモル換算として、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モルあたり、通常、0.1~3モルであり、好ましくは、0.5~2モルであり、より好ましくは、0.6~1.5モルである。

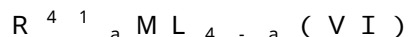
【0119】

(工程B)において、工程Aで調製された重合体と式(II)で表される基及び/又は式(III)で表される基を有するケイ素化合物とを接触させる温度は、通常25~100であり、好ましくは35~90である。より好ましくは50~80である。接触させる時間は、通常、60秒~5時間であり、好ましくは5分~1時間であり、より好ましくは15分~1時間である。

30

【0120】

上記共役ジエン系重合体の製造方法においては、必要に応じて、アルカリ金属触媒による単量体の重合開始から重合停止において、共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にカップリング剤を添加してもよい。カップリング剤としては、下式(VI)で表される化合物をあげることができる。



[式中、 R^{4-1} はアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基または芳香族残基を表し、Mはケイ素原子またはスズ原子を表し、Lはハロゲン原子またはヒドロカルビルオキシ基を表し、aは0~2の整数を表す。]

ここで、芳香族残基は、芳香族炭化水素から芳香環に結合している水素を除いた1価の基を表す。

40

【0121】

式(VI)で表されるカップリング剤としては、四塩化珪素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化スズ、メチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、トリメチルクロロスズ、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメト

50

キシシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエトキシジエチルシランなどをあげることができる。

【0122】

カップリング剤の添加量は、アルカリ金属触媒由来のアルカリ金属1モル当たり、共役ジエン系重合体の加工性の観点から、好ましくは0.03モル以上であり、より好ましくは0.05モル以上である。また、低燃費性の観点から、好ましくは0.4モル以下であり、より好ましくは0.3モル以下である。

【0123】

共役ジエン系重合体は、公知の回収方法、例えば、(1)共役ジエン系重合体の炭化水素溶液に凝固剤を添加する方法、(2)共役ジエン系重合体の炭化水素溶液にスチームを添加する方法によって、共役ジエン系重合体の炭化水素溶液から回収することができる。回収した共役ジエン系重合体は、バンドドライヤーや押出型ドライヤーなどの公知の乾燥機で乾燥してもよい。

10

【0124】

また、上記共役ジエン系重合体の製造方法においては、加水分解などにより、重合体の式(Ia)で表される基を水酸基に置換させる処理を行うことが好ましい。該処理は、重合体単独の状態で行ってもよく、後述のような組成物の状態で行ってもよい。加水分解する方法としては、例えば、スチームストリッピングによる方法等の公知の方法が挙げられる。上記処理により、式(I)の $X^1 \sim X^3$ を水酸基とすることができ、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をよりバランスよく向上できる。

20

【0125】

上記共役ジエン系重合体は、ゴム成分として本発明のゴム組成物に用いることができ、他のゴム成分や添加剤などと併用することが好ましい。

【0126】

他のゴム成分としては、従来のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム(BR)、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、ブチルゴムなどをあげることができる。また、天然ゴム(NR)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-オクテン共重合体などもあげることができる。これらのゴム成分は、2種以上組み合わせ用いてもよい。中でも、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性をバランス良く改善できるという点から、NR及び/又はBRを使用することが好ましく、NR及びBRの両成分を使用することがより好ましい。

30

【0127】

ゴム成分100質量%中の上記共役ジエン系重合体の含有量は、5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上である。上記共役ジエン系重合体の含有量が5質量%未満であると低燃費性の改善効果が得られにくい傾向がある。上記共役ジエン系重合体の含有量は、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。上記共役ジエン系重合体の含有量が90質量%を超えると、耐摩耗性が低下するとともに、高コストになる傾向がある。

40

【0128】

NRとしては特に限定されず、例えば、SIR20、RSS#3、TSR20、脱タンパク質天然ゴム(DPNR)、高純度天然ゴム(HPNR)等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

【0129】

ゴム成分100質量%中のNRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。5質量%未満であると、耐摩耗性が低下する傾向がある。上記NRの含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下である。70質量%を超えると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

50

【0130】

BRとしては特に限定されず、例えば、日本ゼオン(株)製のBR1220、宇部興産(株)製のBR130B、BR150B等の高シス含有量のBR、宇部興産(株)製のVCR412、VCR617等のシジオタクチックポリブタジエン結晶を含有するBR等、タイヤ工業において一般的なものを使用できる。

【0131】

ゴム成分100質量%中のBRの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。5質量%未満であると、耐摩耗性が低下する傾向がある。上記BRの含有量は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。60質量%を超えると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

10

【0132】

ゴム成分100質量%中のNR及びBRの合計含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上である。10質量%未満であると、耐摩耗性が低下する傾向がある。上記合計含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。70質量%を超えると、ウェットグリップ性能が低下する傾向がある。

【0133】

本発明のゴム組成物は、特定の軟化点を有する液状レジンを含む。上記液状レジンを上記共役ジエン系重合体及びシリカと併用することで、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性を高次元でバランス良く改善できる。

20

【0134】

上記液状レジンとしては、例えば、液状クマロンインデン樹脂、液状インデン樹脂、液状 - メチルスチレン樹脂、液状ビニルトルエン樹脂、液状ポリイソペンタン樹脂などの液状の石油系又は石炭系樹脂などが挙げられる。なかでも、液状クマロンインデン樹脂、液状インデン樹脂、液状 - メチルスチレン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、液状クマロンインデン樹脂がより好ましい。

【0135】

上記液状レジンの軟化点は、 -20 以上、好ましくは -5 以上、より好ましくは 0 以上である。 -20 未満であると、液状レジンの粘度が低くなり過ぎて、ゴム成分との混練性が悪化する傾向がある。また、上記液状レジンの軟化点は、 20 以下、好ましくは 18 以下、より好ましくは 17 以下である。 20 を超えると、上記液状レジンの発熱性が上昇し、低燃費性を十分に改善できない傾向がある。

30

なお、本明細書において、軟化点とは、JIS K6220:2001に規定される軟化点を環球式軟化点測定装置で測定し、球が降下した温度である。

【0136】

上記液状レジンの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上、更に好ましくは10質量部以上、特に好ましくは15質量部以上である。3質量部未満では、加工性や低燃費性を十分に改善できないおそれがある。また、上記液状レジンの含有量は、好ましくは45質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下、特に好ましくは25質量部以下である。45質量部を超えると、耐摩耗性が悪化する傾向がある。

40

【0137】

上記液状レジンにゴム組成物を軟化する作用を有しているため、上記液状レジンを用いることで、ゴム組成物中のオイルの含有量を少なくし、低燃費性をより改善できる。本発明のゴム組成物において、オイルの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは6質量部以下、より好ましくは1質量部以下、更に好ましくは0質量部(実質的に含有しない)である。

【0138】

本発明のゴム組成物は補強剤としてシリカを配合することを特徴とする。シリカとしては

50

特に限定されず、例えば、乾式法シリカ（無水シリカ）、湿式法シリカ（含水シリカ）などが挙げられるが、シラノール基が多いという理由から、湿式法シリカが好ましい。シリカは単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0139】

シリカの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、5質量部以上、好ましくは10質量部以上、より好ましくは45質量部以上である。5質量部未満であると、シリカを配合した効果が十分に得られず、耐摩耗性が低下する傾向がある。また、シリカの含有量は、150質量部以下、好ましくは120質量部以下、より好ましくは100質量部以下である。150質量部を超えると、加工性が悪化する傾向がある。

【0140】

シリカ及びカーボンブラックの合計100質量%中のシリカの含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは85質量%以上であり、好ましくは98質量%以下、より好ましくは95質量%以下である。上記範囲内であれば、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性を高次元でバランス良く改善することができる。

10

【0141】

また、シリカの窒素吸着比表面積（ N_2SA ）は40～400 m^2/g であることが好ましく、特に60～360 m^2/g であることが好ましい。窒素吸着比表面積が40 m^2/g 未満のシリカでは補強効果が小さく耐摩耗性が低下する傾向があり、400 m^2/g を超えるシリカでは分散性が悪く、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。

20

なお、シリカの窒素吸着比表面積は、ASTM D3037-81に準じてBET法で測定される値である。

【0142】

本発明のゴム組成物には、シリカとともに、シランカップリング剤を配合することが好ましい。シランカップリング剤としては、補強性改善効果などの点から、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィドを使用することが好ましい。

【0143】

シランカップリング剤の含有量は、シリカ100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上である。1質量部未満では、未加硫ゴム組成物の粘度が高くなり、加工性が悪化する傾向がある。また、シランカップリング剤の含有量は、好ましくは20質量部以下、より好ましくは15質量部以下である。20質量部を超えると、コストの増加に見合った効果が得られない傾向がある。

30

【0144】

添加剤としては、公知のものを用いることができ、硫黄などの加硫剤；チアゾール系加硫促進剤、チウラム系加硫促進剤、スルフェンアミド系加硫促進剤、グアニジン系加硫促進剤などの加硫促進剤；ステアリン酸、酸化亜鉛などの加硫活性化剤；有機過氧化物；カーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、アルミナ、クレー、水酸化アルミニウム、マイカなどの充填剤；伸展油、滑剤などの加工助剤；老化防止剤を例示することができる。

【0145】

上記カーボンブラックとしては、SAF、ISAF、HAF、MAF、FEF、SRF、GPF、APF、FF、CF、SCF及びECFのようなファーネスブラック（ファーネスカーボンブラック）；アセチレンブラック（アセチレンカーボンブラック）；FT及びMTのようなサーマルブラック（サーマルカーボンブラック）；EPC、MPC及びCCのようなチャンネルブラック（チャンネルカーボンブラック）；グラファイトなどをあげることができる。これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

40

【0146】

カーボンブラックの含有量は、ゴム成分100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。1質量部未満では、十分な補強性が得られないおそれがある。カーボンブラックの含有量は、好ましくは60質量部以下、より好ましくは

50

50質量部以下、更に好ましくは30質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。60質量部を超えると、低燃費性が悪化する傾向がある。

【0147】

カーボンブラックの窒素吸着比表面積(N_2 SA)は、通常、5~200 m^2/g であり、下限は50 m^2/g 、上限は150 m^2/g であることが好ましい。また、カーボンブラックのジブチルフタレート(DBP)吸収量は、通常、5~300 $ml/100g$ であり、下限は80 $ml/100g$ 、上限は180 $ml/100g$ であることが好ましい。カーボンブラックの N_2 SAやDBP吸収量が上記範囲の下限未満では、補強効果が小さく耐摩耗性が低下する傾向があり、上記範囲の上限を超えると、分散性が悪く、ヒステリシスロスが増大し低燃費性が低下する傾向がある。該窒素吸着比表面積は、ASTM D4820-93に従って測定され、該DBP吸収量は、ASTM D2414-93に従って測定される。市販品としては、東海カーボン社製商品名シート6、シート7HM、シートKH、エポニックデグッサ社製商品名CK3、Special Black 4A等を用いることができる。

10

【0148】

上記伸展油としては、アロマチック系鉱物油(粘度比重恒数(V.G.C.値)0.900~1.049)、ナフテン系鉱物油(V.G.C.値0.850~0.899)、パラフィン系鉱物油(V.G.C.値0.790~0.849)などをあげることができる。伸展油の多環芳香族含有量は、好ましくは3質量%未満であり、より好ましくは1質量%未満である。該多環芳香族含有量は、英国石油学会346/92法に従って測定される。また、伸展油の芳香族化合物含有量(CA)は、好ましくは20質量%以上である。これらの伸展油は、2種以上組み合わせられて用いられてもよい。

20

【0149】

上記加硫促進剤としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジサルファイド、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド等のチアゾール系加硫促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系加硫促進剤；N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジン等のグアニジン系加硫促進剤をあげることができ、その使用量は、ゴム成分100質量部に対して0.1~5質量部が好ましく、さらに好ましくは0.2~3質量部である。

30

【0150】

上記共役ジエン系重合体に、他のゴム成分や添加剤などを配合してゴム組成物を製造する方法としては、公知の方法、例えば、各成分をロールやパンパリーのような公知の混合機で混練する方法を用いることができる。

【0151】

混練条件としては、加硫剤及び加硫促進剤以外の添加剤を配合する場合、混練温度は、通常50~200であり、好ましくは80~190であり、混練時間は、通常30秒~30分であり、好ましくは1分~30分である。

40

加硫剤、加硫促進剤を配合する場合、混練温度は、通常100以下であり、好ましくは室温~80である。また、加硫剤、加硫促進剤を配合した組成物は、通常、プレス加硫などの加硫処理を行って用いられる。加硫温度としては、通常120~200、好ましくは140~180である。

【0152】

本発明のゴム組成物は、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性のバランスに優れており、これらの性能の顕著な改善効果を得ることができる。

【0153】

50

本発明のゴム組成物は、タイヤの各部材に好適に用いることができ、特にトレッドに好適に用いることができる。

【0154】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて各種添加剤を配合したゴム組成物を、未加硫の段階でタイヤのトレッドの形状に合わせて押し出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤを形成する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱加圧して、本発明の空気入りタイヤを製造できる。

【0155】

本発明の空気入りタイヤは、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤ（重荷重用タイヤ）として好適に用いることができる。

10

【実施例】

【0156】

以下、実施例によって本発明を説明する。

物性評価は次の方法で行った。なお、以下の評価においては、比較例1を基準比較例とした。

【0157】

1. ビニル結合量（単位：モル％）

赤外分光分析法により、ビニル基の吸収ピークである 910 cm^{-1} 付近の吸収強度より重合体のビニル結合量を求めた。

20

【0158】

2. スチレン単位の含量（単位：質量％）

JIS K 6383（1995）に従って、屈折率から重合体のスチレン単位の含量を求めた。

【0159】

3. 分子量分布（ M_w / M_n ）

下記の条件（1）～（8）でゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法により、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）を測定した。そして、測定した M_w 、 M_n から重合体の分子量分布（ M_w / M_n ）を求めた。

30

（1）装置：東ソー社製 HLC-8020

（2）分離カラム：東ソー社製 GMH-XL（2本直列）

（3）測定温度：40

（4）キャリア：テトラヒドロフラン

（5）流量：0.6 mL / 分

（6）注入量：5 μ L

（7）検出器：示差屈折

（8）分子量標準：標準ポリスチレン

【0160】

4. \tan

シート状の加硫ゴム組成物から幅1mmまたは2mm、長さ40mmの短冊状試験片を打ち抜き、試験に供した。（株）上島製作所製スペクトロメーターを用いて、動的歪振幅1%、周波数10Hz、温度50で \tan を測定した。 \tan の逆数の値について基準比較例を100として指数表示した。数値が大きいほど転がり抵抗が小さく、低燃費性であることを示している。

40

【0161】

5. 転がり抵抗

転がり抵抗試験機を用い、試験用タイヤを、リム（15×6JJ）、内圧（230kPa）、荷重（3.43kN）、速度（80km/h）で走行させたときの転がり抵抗を測定し、基準比較例を100とした時の指数で表示した。数値は大きい方が良好である。

【0162】

50

6. ウェットグリップ性能

各試験用タイヤを車両（国産FF2000cc）の全輪に装着して、湿潤アスファルト路面にて初速度100km/hからの制動距離を求めた。結果は指数で表し、数値が大きいほどウェットスキッド性能（ウェットグリップ性能）が良好である。指数は次の式で求めた。

（ウェットグリップ性能指数）＝（基準比較例の制動距離）／（各実施例又は各比較例の制動距離）×100

【0163】

7. LAT摩耗試験

LAT試験機（Laboratory Abrasion and Skid Tester）を用い、荷重50N、速度20km/h、スリップアングル5°の条件にて、各加硫ゴム組成物の容積損失量を測定した。表2及び3の数値（耐摩耗性指数）は、基準比較例の容積損失量を100としたときの相対値である。当該数値が大きいほど耐摩耗性に優れている。

【0164】

製造例1（重合体1の合成）

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重0.68g/cm³）10.2kg、1,3-ブタジエン547g、スチレン173g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0mlを重合反応器内に投入した。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン16.0mmol及びn-ブチルリチウム18.5mmolを、それぞれ、シクロヘキサン溶液及びn-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821g、スチレンの供給量は259gであった。

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、1,3,5-トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート4.0mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.80mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

【0165】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM）1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D）0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体1を回収した。重合体1の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（I）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.009mmol/g重合体であった。

【0166】

製造例2（重合体2の合成）

内容積20リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重0.68g/cm³）10.2kg、1,3-ブタジエン547g、スチレン173g、テトラヒドロフラン6.1ml、エチレングリコールジエチルエーテル5.0mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム17.3mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を1時間行った。重合中、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給した。

該1時間の重合後、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン14.4mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とした。

該0.5時間の重合後、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン14.4mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とした。

該0.5時間の重合後、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン14.4mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65の条件下で、重合反応器内に投入した。

次に、重合反応器内に連続的に単量体を供給し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を0.5時間行った。重合中、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とした。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821g、スチレンの供給量は259gであった。

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、1,3,5-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート3.6mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.80mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

【0167】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体2を回収した。重合体2の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.024mmol/g重合体であった。

【0168】

製造例3(重合体3の合成)

内容積5リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン(比重0.68g/cm³)2.55kg、1,3-ブタジエン137g、スチレン43g、テトラヒドロフラン1.5ml、エチレングリコールジエチルエーテル1.2mlを重合反応器内に投入した。次に、n-ブチルリチウム3.6mmolをn-ヘキサン溶液として投入し、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を2.5時間行った。重合中、攪拌速度を130rpm、重合反応器内温度を65とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給した。1,3-ブタジエンの供給量は205g、スチレンの供給量は65gであった。

該2.5時間の重合後、ビス(ジエチルアミノ)メチルビニルシラン2.8mmolをシクロヘキサン溶液として、攪拌速度130rpm、重合反応器内温度を65の条件下で、重合反応器内に投入し30分間攪拌した。

次に、メタノール0.14mlを含むヘキサン溶液20mlを重合反応器内に投入し、重合体溶液を5分間攪拌した。

【0169】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体3を回収した。重合体3の評価結

果を表 1 に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式 (I) で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.006 mmol/g 重合体であった。

【 0 1 7 0 】

製造例 4 (重合体 4 の合成)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン (比重 0.68 g/cm^3) 10.2 kg 、1, 3 - ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、ビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシラン 16.0 mmol 及び *n* - ブチルリチウム 18.5 mmol を、それぞれ、シクロヘキサン溶液及び *n* - ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm 、重合反応器内温度を 65 とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1, 3 - ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。全重合での 1, 3 - ブタジエンの供給量は 821 g 、スチレンの供給量は 259 g であった。

次に、重合体溶液にメタノール 0.80 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

【 0 1 7 1 】

重合体溶液に 2 - tert - ブチル - 6 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (住友化学 (株) 製、商品名 : スミライザー GM) 1.8 g 、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) (住友化学 (株) 製、商品名 : スミライザー TP - D) 0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 4 を回収した。重合体 4 の評価結果を表 1 に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式 (I) で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.009 mmol/g 重合体であった。

【 0 1 7 2 】

製造例 5 (重合体 5 の合成)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン (比重 0.68 g/cm^3) 10.2 kg 、1, 3 - ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、*n* - ブチルリチウム 18.5 mmol を *n* - ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm 、重合反応器内温度を 65 とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1, 3 - ブタジエンとスチレンの共重合を 3 時間行った。全重合での 1, 3 - ブタジエンの供給量は 821 g 、スチレンの供給量は 259 g であった。

次に、得られた重合体溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、1, 3, 5 - トリス (3 - トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート 4.0 mmol を添加し、15 分間攪拌した。重合体溶液にメタノール 0.80 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を 5 分間攪拌した。

【 0 1 7 3 】

重合体溶液に 2 - tert - ブチル - 6 - (3 - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート (住友化学 (株) 製、商品名 : スミライザー GM) 1.8 g 、ペンタエリスリチルテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート) (住友化学 (株) 製、商品名 : スミライザー TP - D) 0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体 5 を回収した。重合体 5 の評価結果を表 1 に示す。なお、重合体 5 は合成時に式 (V) で表される化合物を使用しなかったため、式 (I) で表される構成単位を含有していなかった。

【 0 1 7 4 】

製造例 6 (重合体 6 の合成)

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘ

10

20

30

40

50

キサン（比重 0.68 g/cm^3 ） 10.2 kg 、1,3-ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、*n*-ブチルリチウム 18.5 mmol を *n*-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm 、重合反応器内温度を 65 とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は 821 g 、スチレンの供給量は 259 g であった。

次に、重合体溶液にメタノール 0.80 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

【0175】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM） 1.8 g 、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D） 0.9 g を加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体6を回収した。重合体6の評価結果を表1に示す。なお、重合体6は合成時に式（V）で表される化合物を使用しなかったため、式（I）で表される構成単位を含有していなかった。

【0176】

製造例7（重合体7の合成）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重 0.68 g/cm^3 ） 10.2 kg 、1,3-ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 16.0 mmol 及び *n*-ブチルリチウム 18.5 mmol を、それぞれ、シクロヘキサン溶液及び *n*-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm 、重合反応器内温度を 65 とし、単量体を重合反応器内に連続的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は 821 g 、スチレンの供給量は 259 g であった。

次に、得られた重合体溶液を 130 rpm の攪拌速度で攪拌し、1,3,5-トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート 4.0 mmol を添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール 0.80 ml を含むヘキサン溶液 20 ml を加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

【0177】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート（住友化学（株）製、商品名：スミライザーGM） 1.8 g 、ペンタエリスリチルテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）（住友化学（株）製、商品名：スミライザーTP-D） 0.9 g を加え、次に、重合体溶液を、常温、24時間で蒸発させ、更に 55 で12時間減圧乾燥し、重合体7を得た。重合体7の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式（I）で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり 0.009 mmol/g 重合体であった。

【0178】

製造例8（重合体8の合成）

内容積 20 リットルのステンレス製重合反応器内を洗浄、乾燥し、乾燥窒素で置換し、ヘキサン（比重 0.68 g/cm^3 ） 10.2 kg 、1,3-ブタジエン 547 g 、スチレン 173 g 、テトラヒドロフラン 6.1 ml 、エチレングリコールジエチルエーテル 5.0 ml を重合反応器内に投入した。次に、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン 16.0 mmol 及び *n*-ブチルリチウム 18.5 mmol を、それぞれ、シクロヘキサン溶液及び *n*-ヘキサン溶液として投入し、重合を開始した。

攪拌速度を 130 rpm 、重合反応器内温度を 65 とし、単量体を重合反応器内に連続

10

20

30

40

50

的に供給しながら、1,3-ブタジエンとスチレンの共重合を3時間行った。全重合での1,3-ブタジエンの供給量は821g、スチレンの供給量は259gであった。

次に、得られた重合体溶液を130rpmの攪拌速度で攪拌し、3-(メトキシ)プロピルトリメトキシシラン4.0mmolを添加し、15分間攪拌した。重合体溶液にメタノール0.80mlを含むヘキサン溶液20mlを加えて、更に重合体溶液を5分間攪拌した。

【0179】

重合体溶液に2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(住友化学(株)製、商品名:スミライザーGM)1.8g、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)(住友化学(株)製、商品名:スミライザーTP-D)0.9gを加え、次に、スチームストリッピングによって重合体溶液から重合体8を回収した。重合体8の評価結果を表1に示す。なお、重合反応器内への原料の投入量及び供給量から計算した重合体中の式(I)で表される構成単位の含有量は、重合体単位質量あたり0.009mmol/g重合体であった。

【0180】

【表 1】

	重合体1	重合体2	重合体3	重合体4	重合体5	重合体6	重合体7	重合体8
スチレン単位の含量(質量%)	25	25	24	24	25	24	25	24
ビニル結含量(モル%)	59	59	60	60	59	58	60	59
分子量分布(Mw/Mn)	1.5	1.6	1.1	1.2	1.3	1.1	1.5	1.4

10

20

30

40

【0181】

以下に、実施例及び比較例で用いた各種薬品について説明する。

天然ゴム：RSS # 3

ブタジエンゴム：宇部興産（株）製のウベポールBR150B

重合体1～8：上記製造例1～8

シリカ：エポニックデグッサ社製のウルトラシルVN3-G ($N_2SA : 175 m^2 / g$)

シランカップリング剤：エポニックデグッサ社製のSi69（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）

カーボンブラック：三菱化学（株）製のダイアブラックN220 ($N_2SA : 114 m^2$)

50

/g、DBP吸収量：114ml/100g)

オイル：(株)ジャパンエナジー製のX-140

液状レジン1：Rutgers Chemicals社製のNOVARES C10(液状クマロンインデン樹脂、軟化点：5~15)

液状レジン2：Rutgers Chemicals社製のNOVARES TL10(-メチルスチレン及びインデンを主成分とする液状レジン、軟化点：5~15)

固体レジン：Rutgers Chemicals社製のNOVARES C90(固体のクマロンインデン樹脂、軟化点：85~95)

老化防止剤：住友化学(株)製のアンチゲン3C

ステアリン酸：日油(株)製のピーズステアリン酸つばき

酸化亜鉛：三井金属鉱業(株)製の亜鉛華1号

ワックス：大内新興化学工業(株)製のサンノックN

硫黄：鶴見化学工業(株)製の粉末硫黄

加硫促進剤1：住友化学(株)製のソクシノールCZ

加硫促進剤2：住友化学(株)製のソクシノールD

【0182】

(実施例及び比較例)

表2及び3に示す配合内容に従い、(株)神戸製鋼所製の1.7Lバンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤以外の材料を150の条件下で5分間混練りし、混練り物を得た。次に、得られた混練り物に硫黄及び加硫促進剤を添加し、オープンロールを用いて、80の条件下で5分間練り込み、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を170で20分間、0.5mm厚の金型でプレス加硫し、加硫ゴム組成物を得た。

また、得られた未加硫ゴム組成物をトレッドの形状に成形し、タイヤ成型機上で他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、170で12分間加硫し、試験用タイヤ(サイズ：195/65R15)を製造した。

【0183】

得られた加硫ゴム組成物及び試験用タイヤを使用して、上記試験方法により評価を行った。それぞれの試験結果を表2及び3に示す。

【0184】

10

20

30

【表 2】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配合 (質量部)	天然ゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	重合体1	60	-	-	-	-	-	-	-	-	60
	重合体2	-	60	60	60	60	60	60	-	-	-
	重合体3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合体4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合体5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合体6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合体7	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-
	重合体8	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-
	シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	シランカップリング剤	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	オイル	-	-	-	-	5	10	15	-	-	-
	液状レジン1	20	20	5	40	15	10	5	20	20	-
	液状レジン2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
加硫剤促進1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
加硫剤促進2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
評価	tan δ(指数)	140	142	120	145	137	135	132	134	132	138
	転がり抵抗(指数)	137	140	115	142	133	130	128	130	130	135
	ウェットグリップ性能(指数)	138	140	110	145	132	130	127	128	127	137
	耐摩耗性(指数)	125	128	130	105	119	116	113	117	116	125

【 0 1 8 5 】

10

20

30

【表 3】

		比較例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
配合 (質量部)	天然ゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	重合体1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	60	
	重合体2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重合体3	-	60	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	
	重合体4	-	-	60	-	-	-	-	60	-	-	-	-	
	重合体5	-	-	-	60	-	-	-	-	60	-	-	-	
	重合体6	60	-	-	-	-	60	-	-	-	-	60	-	
	重合体7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	重合体8	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	
	シリカ	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
	シランカップリング剤	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	オイル	20	20	20	20	20	10	10	10	10	10	20	-	-
	液状レジン1	-	-	-	-	-	10	10	10	10	10	-	20	-
	固体レジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
	老化防止剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	ワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫黄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
加硫剤促進1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
加硫剤促進2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
評価	tan δ(指数)	100	118	122	110	125	103	120	125	112	131	105	115	
	転がり抵抗(指数)	100	109	112	106	118	105	112	115	109	125	107	110	
	ウェットグリップ性能(指数)	100	115	120	110	125	102	118	123	113	135	104	138	
	耐摩耗性(指数)	100	110	114	112	113	103	113	115	115	121	105	120	

10

20

30

40

【0186】

表 2 及び 3 に示すように、共役ジエンに基づく構成単位及び上記式 (I) で表される構成単位を有し、かつ上記式 (II) で表される基及び / 又は上記式 (III) で表される基を有するケイ素化合物によって末端が変性された重合体 (重合体 1、2、7、8) と、シリカと、特定の軟化点を有する液状レジンとを併用した実施例のゴム組成物は、比較例のゴム組成物に比べて、低燃費性、ウェットグリップ性能及び耐摩耗性がバランス良く改善され、特に、低燃費性が大きく改善された。また、該実施例は、液状レジンの代わりに固体レジンを使用した比較例 12 と比較して、各性能の改善効果が大きく、特に、低燃費性の改善効果が大きいという傾向があった。